



**Ciências**  
**ULisboa**  
Faculdade  
de Ciências  
da Universidade  
de Lisboa

26 Nov. & 3 Dez. de 2019

# Espectrometria Atómica

- Espectrometria de absorção, emissão ou fluorescência atómica
- Atomização com chama, electrotérmica ou plasma



Ricardo Bettencourt da Silva  
[rjsilva@fc.ul.pt]

Faculdade de Ciências  
UNIVERSIDADE DE LISBOA

## Índice

---

1. Introdução
2. Espectrometria Atómica
3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma
4. Instrumentação
5. Técnicas de preparação de amostras
6. Bibliografia recomendada

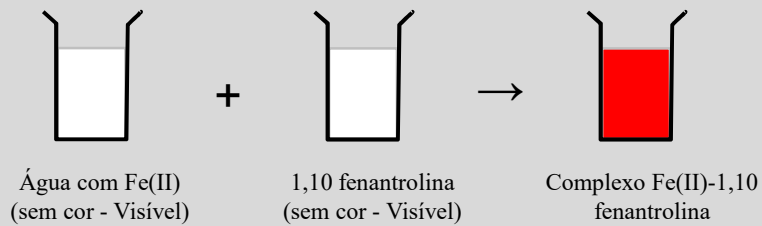
## 1. Introdução

### Espectrometria Molecular (UV/Vis):

- Espectro de banda (~100 nm): Pouco selectivo

Em Química Analítica, esta falta de selectividade é ultrapassada através do desenvolvimento de reacções colorimétrica selectivas:

Ex.: Determinação de ião ferroso (Fe(II)) em água após redução do ião férrico (Fe(III)):



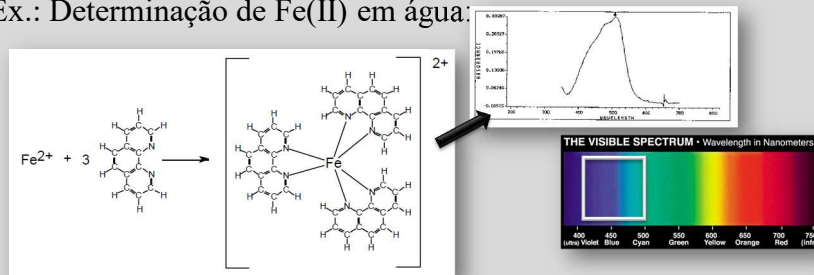
## 1. Introdução

### Espectrometria Molecular (UV/Vis):

- Espectro de banda (~100 nm): Pouco selectivo

Em Química Analítica, esta falta de selectividade é ultrapassada através do desenvolvimento de reacções colorimétrica selectivas:

Ex.: Determinação de Fe(II) em água:



## 1. Introdução

### Espectrometria Atômica (UV/Vis):

As amostras são vaporizadas a 2000 K a 8000 K e decompostas em átomos :

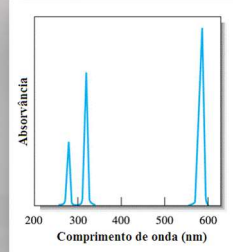
↳ Espectros de absorção, emissão e fluorescência com riscas estreitas (~0,001 nm);

↳ A concentração dos átomos é medida sem grandes interferências espectrais;

↳ Permite a análise multi-elementar com elevada selectividade;

↳ São técnicas de eleição para a análise de metais totais em concentrações de mg/kg a ng/g;

↳ A instrumentação é cara mas permite análises multi-elementares económicas.



## 1. Introdução

### Espectrometria Atômica (UV/Vis):

Cores de chamas de alguns sais:

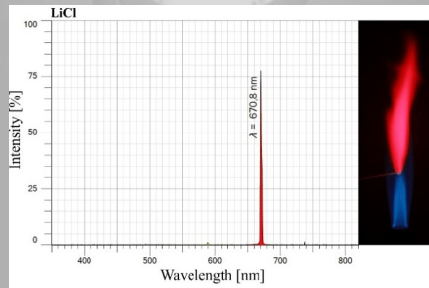


## 1. Introdução

### Espectrometria Atômica (UV/Vis):

Cores de chamas de alguns sais:

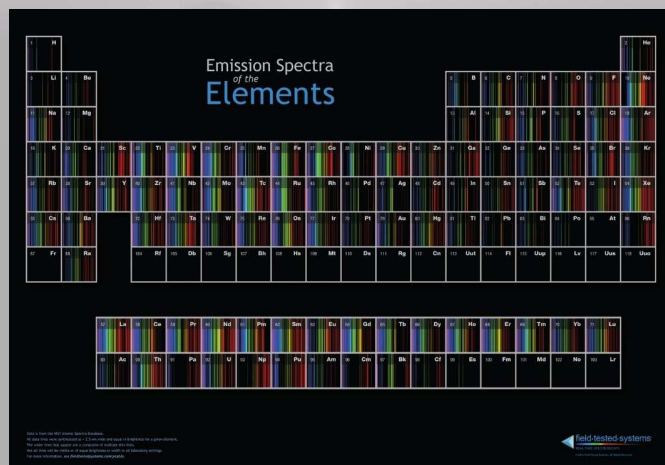
Li



## 1. Introdução

### Espectrometria Atômica (UV/Vis):

Espectros de emissão dos elementos:



## 2. Espectrometria Atómica

A atomização pode ser realizada numa chama:

Fenómenos que ocorrem na chama:

- 1) Evaporação do solvente;
- 2) Atomização do sólido;
- 3) Nalguns casos: excitação dos átomos no estado gasoso.



2000 – 3000 K

## 2. Espectrometria Atómica

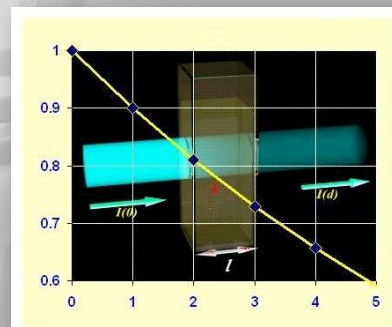
A atomização pode ser realizada numa chama:

O fenómeno espectral mais usado é a absorção atómica:

↳ Percurso óptico ( $l$ ): largura da chama (habitualmente 10 cm);

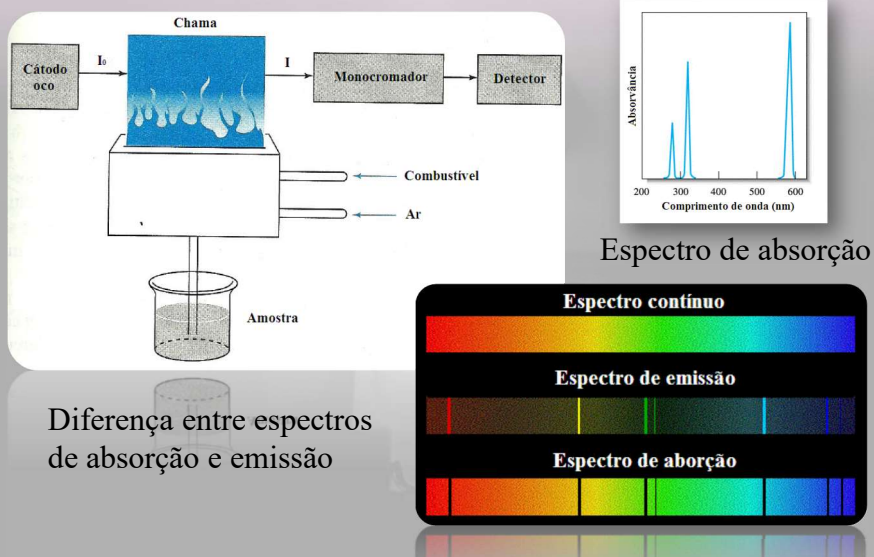
↳ São usadas lâmpadas de cátodo oco: emissão do elemento estudado;

- Segue a lei Lambert-Beer:
- $A = -\log T = -\log (I/I_0)$ ;
- $A \propto l \cdot c$  ( $c$  = concentração).



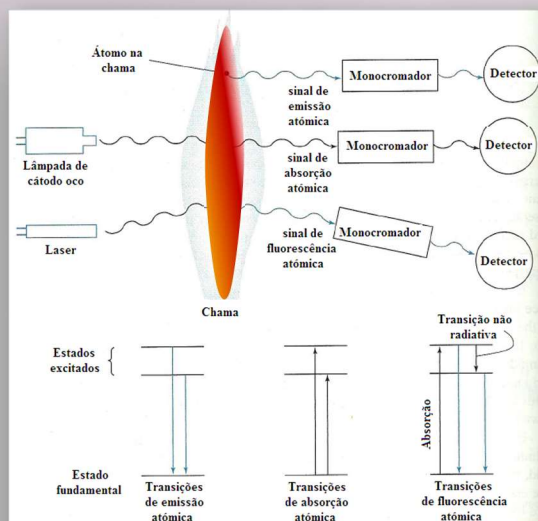
## 2. Espectrometria Atômica

Espectrometria de absorção atômica com chama:



## 2. Espectrometria Atômica

Emissão e fluorescência em chama:



- A fluorescência pode ser 100 vezes mais sensível que a absorção;
- A emissão em chama é usada na determinação de metais alcalinos (Na e K).

## 2. Espectrometria Atômica

Emissão e fluorescência em chama:



- A fluorescência pode ser 100 vezes mais sensível que a absorção;
- A emissão em chama é usada na determinação de metais alcalinos (Na e K).

## 2. Espectrometria Atômica

Atomização à temperatura ambiente:

Alguns elementos podem se atomizados à temperatura ambiente.

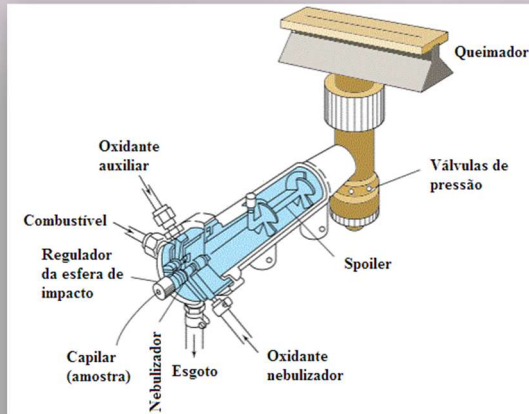
O Hg (II) é reduzido a Hg(0) com SnCl<sub>2</sub> num reactor em linha.



### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



#### 3.1. Atomização em chama:



- atomização muito popular;
- a nebulização antecede a atomização;
- Rendimento da nebulização ~ 5 %.



<https://www.youtube.com/watch?v=-fCX8OFBO-A>

### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



#### 3.1. Atomização em chama:

A mistura combustível/oxidante mais comum é o acetileno/ar:

Combustível	Oxidante	Temperatura (K)
Acetileno, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Ar	2400-2700
Acetileno	Óxido nítrico, $\text{N}_2\text{O}$	2900-3100
Acetileno	Oxigénio	3300-3400
Hidrogénio	Ar	2300-2400
Hidrogénio	Oxigénio	2800-3000

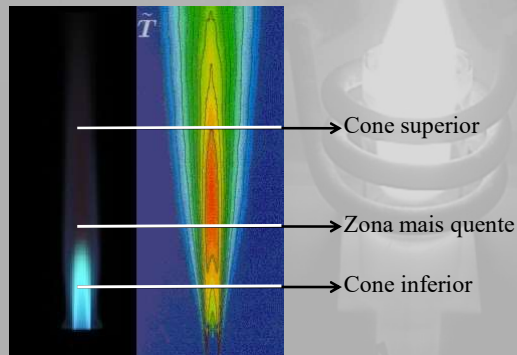


### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



#### 3.1. Atomização em chama:

As chamas mais quentes são utilizadas para a análise de compostos mais refractários.



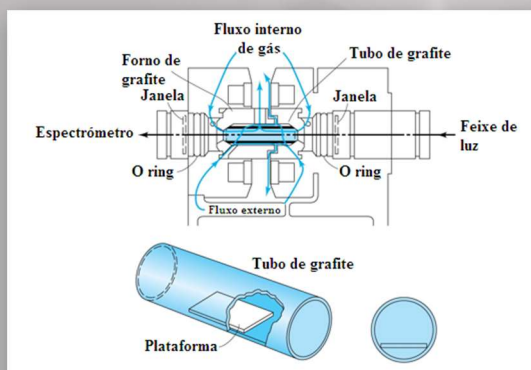
- A emissão da chama deve ser descontada;
- No cone superior formam-se óxidos e hidróxidos dos metais;
- Deve otimizar-se a mistura de gases e a zona de leitura para cada elemento.

### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



#### 3.2. Atomização electrotérmica:

Procede-se a um aquecimento electrotérmico da amostra.



- Sinal transiente (~10 s);
- Mais sensível que a chama;
- Menos preciso que a chama;
- Requer apenas 1-100  $\mu\text{L}$  de amostra;

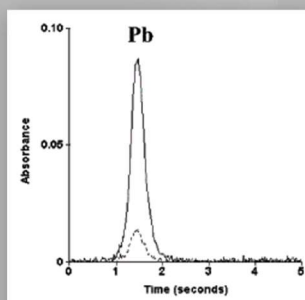
• Aquecimento em atmosfera de árgon (temperatura recomendada 2550 °C por menos de 7 s).

### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma

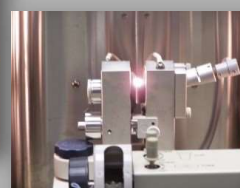


#### 3.2. Atomização electrotérmica:

Procede-se a um aquecimento electrotérmico da amostra.



- A atomização ocorre em poucos segundos após um aquecimento brusco da amostra (...)



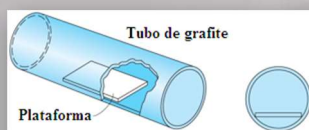
A atomização é realizada após um tratamento térmico inicial (...)

### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma

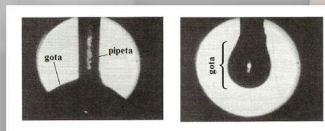


#### 3.2. Atomização electrotérmica:

Procede-se a um aquecimento electrotérmico da amostra.



- Fornos com plataforma de L'vov:
  - ▶ permite um aquecimento mais brusco da amostra;
  - ▶ A amostra é introduzida no forno com uma micropipeta manual ou automática.

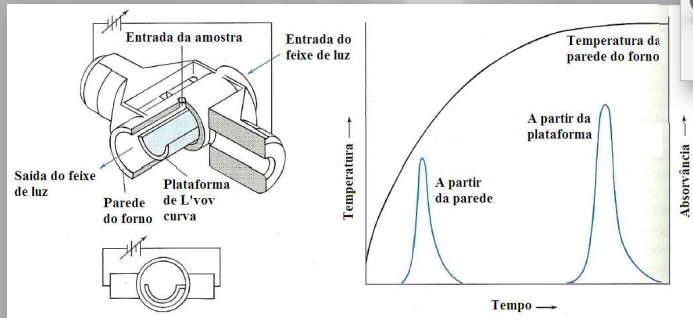


### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



#### 3.2. Atomização electrotérmica:

O aquecimento transversal do forno assegura uma maior homogeneidade da temperatura na plataforma:

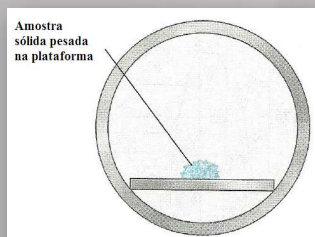


### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



#### 3.2. Atomização electrotérmica:

É possível proceder à introdução directa de sólidos:



### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma

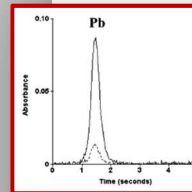
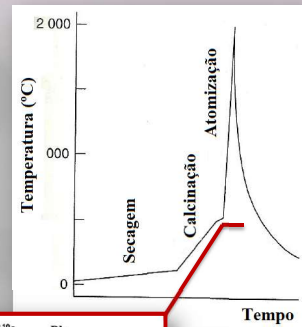


#### 3.2. Atomização electrotérmica:

Programação das rampas de temperatura:

O aquecimento é realizado com vista ao cumprimento das seguintes fases:

- 1) Evaporação: ~ 100 °C (~ 20 s);
- 2) Calcinação: 400-500 °C (~ 60 s);
- 3) Atomização: 2100-2600 °C (~ 10 s)  
[Paragem do fluxo de argon];
- 4) Limpeza: > 2600 °C (~ 3 s).



### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



#### 3.2. Atomização electrotérmica:

A atomização electrotérmica é mais susceptível a interferências de matriz. A utilização de modificadores de matriz resolve muitos destes efeitos:

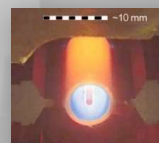
-Estabilização do metal analisado: Ex. adição de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  para formação de ligas metálicas com paládio;



-Volatilização de interferentes: Ex. adição de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  para a volatilização de  $\text{NaCl}$  da água do mar na forma de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{NaNO}_3$ .



Os fornos têm uma vida limitada:  
200-400 atomizações.

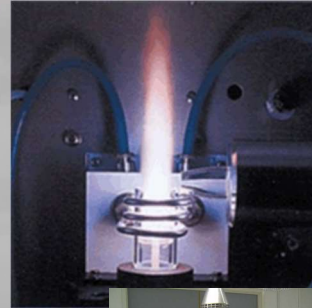
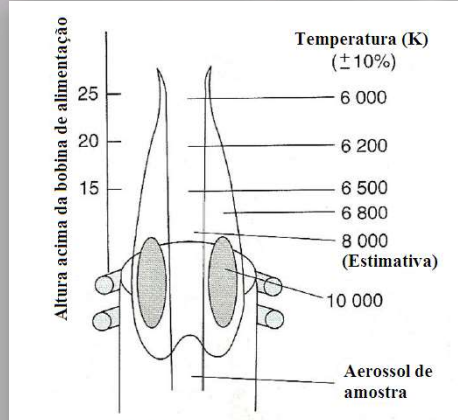


### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



#### 3.3. Atomização com plasma-ICP (Inductively Coupled Plasma):

O plasma é duas vezes mais quente que a chama mais quente.

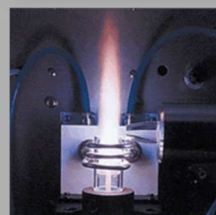
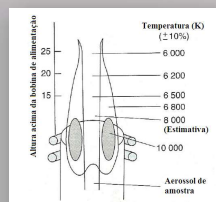


### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



#### 3.3. Atomização com plasma-ICP (Inductively Coupled Plasma):

O plasma é duas vezes mais quente que a chama mais quente.



- A temperatura permite uma excitação eficaz de todos os elementos;
- A temperatura elevada e o ambiente inerte de argón elimina a maioria das interferências;
- Permite a análise multi-elementar sequencial ou simultânea;
- Instrumentação e consumíveis mais caros que em espectrometria atómica de chama.

### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



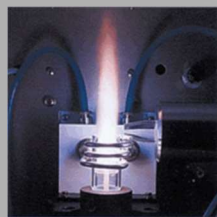
#### 3.3. Atomização com plasma-ICP (Inductively Coupled Plasma):

O plasma é duas vezes mais quente que a chama mais quente.



(...)

-O plasma é iniciado com uma faísca e posteriormente alimentado com radiofrequências através de uma bobina de indução;



-O plasma pode consumir 15 L de argón por minuto;

(...)



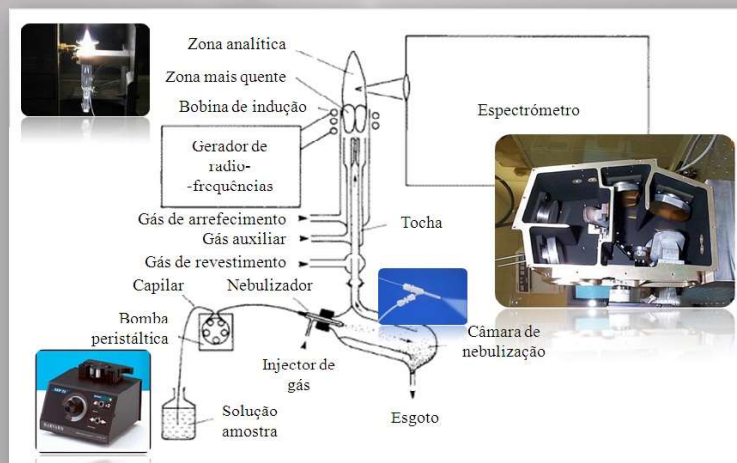
<https://www.youtube.com/watch?v=prqj9tY64zk>

### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



#### 3.3. Atomização com plasma-ICP (Inductively Coupled Plasma):

(...) as soluções são nebulizadas antes de entrarem no plasma:



### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



#### 3.3. Atomização com plasma-ICP (Inductively Coupled Plasma):

Seleção de riscas:

As riscas devem ser seleccionadas em função da sensibilidade pretendida e da vulnerabilidade a interferências espectrais considerando a matriz analisada.

Os equipamentos têm listas das riscas de emissão e das possíveis interferências espectrais.

Quando são analisados teores elevados → usar riscas menos sensíveis.

Alguns sites têm essa informação disponível:



<http://www.inorganicventures.com/tech/periodic-table/>

### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



#### 3.3. Atomização com plasma-ICP (Inductively Coupled Plasma):

Seleção de riscas:



<http://www.inorganicventures.com/tech/periodic-table/>

Interactive Periodic Table

Aluminum (Al)  
Atomic Weight: 26.98154  
Oxidation State: +3

Need help? See key and tips below.

Aluminum [Back | Periodic Table]

Location: Group 13, Period 3  
Atomic Weight: 26.98154  
Coordination Number: 6  
Chemical Form in Solution:  $Al(OH)_3^{+}$

Storage & Handling: Keep tightly sealed when not in use. Store and use at 20 ± 4°C. Do not pipet from container. Do not return portions removed for pipetting to container.

Chemical Compatibility: Soluble in HCl, HNO<sub>3</sub>, HF and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Avoid neutral media. Soluble in strongly basic media forming the  $Al(OH)_4(OH)_2$  species. Stable with most oxides and inorganic anions. The phosphate is insoluble in water and only slightly soluble in acid.

Stability: 2-100 ppb levels stable for months in 1% HNO<sub>3</sub> / LDPE container. 1-10,000 ppm solutions chemically stable for years in 2-9% HNO<sub>3</sub> / LDPE container.

Al Containing Samples (Preparation & Solution): Metal (is best dissolved in HCl, HNO<sub>3</sub>, or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fumes in HF); or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (stable in acids such as HCl). Or in carbonates fusion in HF followed by HCl dissolution; organic matrices (sulfuric / peroxide digestion or nitric / sulfuric / perchloric acid decomposition, or dry ash and dissolution in dilute HCl).

Atomic Spectroscopic Information: (not best indicates where at = conc.)

Technique / Line	Estimated D.L.*	Order	Type	Interferences
ICP-OES 394.401 nm	0.05/0.06 µg/mL	1	atom	Li, Co
ICP-OES 396.152 nm	0.03/0.06 µg/mL	1	atom	Mo, Zr, Ce
ICP-OES 167.078 nm	0.1/0.09 µg/mL	1	ion	Fe
ICP-MS 27 amu	30 ppt	n/a	is <sup>a</sup>	$^{13}C_2^{16}O_2$ , $^{12}C^{14}N_2$ , $^{13}C^{12}C^{16}O$ , $^{13}C^{16}O$ , $^{12}C^{18}O$ , $^{12}C^{16}O_2$

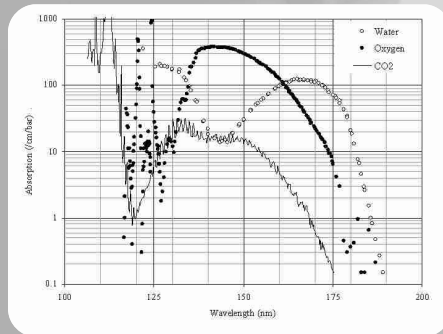
\*ICP-OES D.L.'s are given as total / available

### 3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



#### 3.3. Atomização com plasma-ICP (Inductively Coupled Plasma):

Também é possível determinar teores totais de F, Cl, Br, I e S por emissão de plasma. No entanto, estas emissões são tão energéticas que caem na zona do UV que é absorvido pelo O<sub>2</sub>.



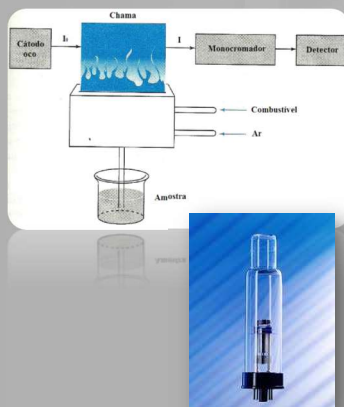
Abaixo de 189 nm é necessário purgar o espectrómetro com argon ou azoto.

### 4. Instrumentação

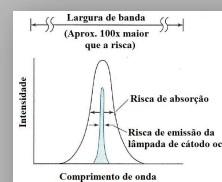


#### 4.1. Tipos de espectrómetros:

Os espectrómetros atómicos são constituídos pelos mesmos componentes com pequenas diferenças [Revisão]:



- Em espectrometria de emissão não são usadas lâmpadas;
- As lâmpadas de cátodo oco permitem a obtenção de radiação tão monocromática quanto o necessário porque as lâmpadas são mais frias que a chama.





## 4. Instrumentação

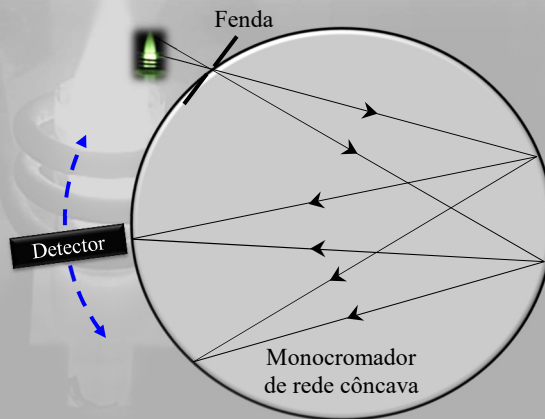


### 4.1. Tipos de espectrómetros:

Existem dois tipos de detectores em espectrometria de emissão atômica com plasma ICP:

#### i) Detector sequencial:

Estes detectores são mais baratos mas demoram alguns segundos a medir a emissão a diferentes c.d.o. através da deslocação do detector (análise de 3 a 4 riscas por minuto).



## 4. Instrumentação

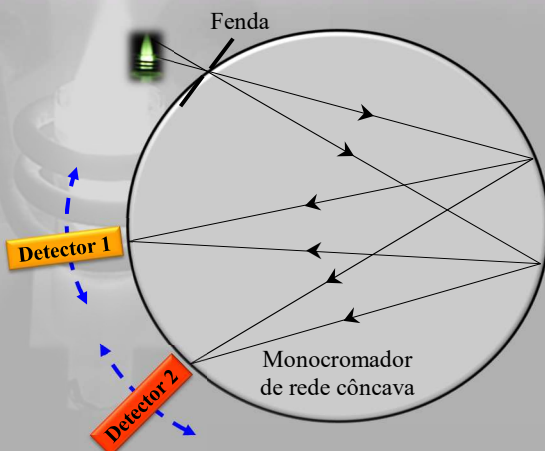


### 4.1. Tipos de espectrómetros:

Existem dois tipos de detectores em espectrometria de emissão atômica com plasma ICP:

#### ii) Detectores multicanais ou simultâneos:

Estes detectores podem medir, em simultâneo, a emissão a vários (por vezes dezenas) c.d.o.

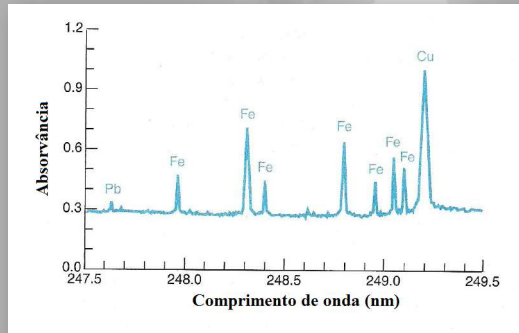


## 4. Instrumentação



### 4.2. Correção de fundo

Os espectrómetros atômicos têm de ser capazes de distinguir o sinal do analito da absorção, emissão e dispersão de radiação da matriz da amostra e da fonte de atomização.



Neste sinal de Espectrometria da Absorção Atômica Electrotérmica (EAAEt), os elementos absorvem sobre um fundo de 0,3 u.a.

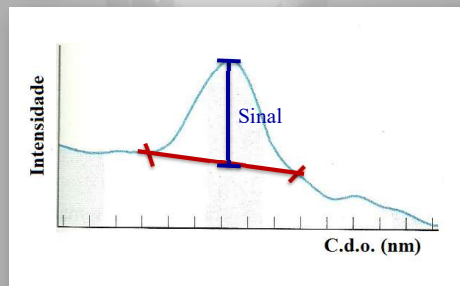
## 4. Instrumentação



### 4.2. Correção de fundo

#### 4.2.1. Correção da linha de base:

Em EAAEt e Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de ICP (EEAP-ICP) a correção da absorção e emissão do fundo é baseada na subtração da linha de base:



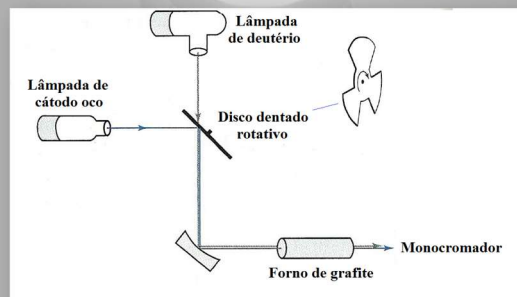


## 4. Instrumentação

### 4.2. Correção de fundo

#### 4.2.2. Correção com lâmpada de deutério

Em absorção atômica, a medição alternada da absorção na chama de radiação de uma lâmpada de cátodo oco e de uma lâmpada de deutério (espectro contínuo) permite corrigir a emissão e dispersão de radiação na chama:

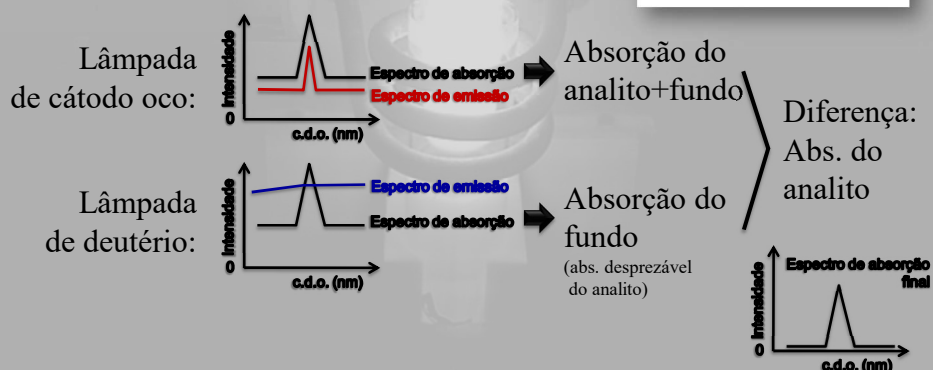
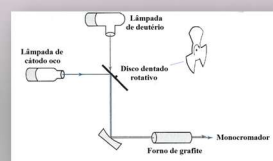


## 4. Instrumentação

### 4.2. Correção de fundo

#### 4.2.2. Correção com lâmpada de deutério

(...)



## 4. Instrumentação



### 4.3. Limites de detecção

Limite de detecção (LD):

Menor concentração que se distingue da ausência de sinal:

LD (EAAC) > (...)

LD (EEAP-ICP) > (...)

LD (EAAEt).

Limite de Detecção (ng/ml)					
Ele- -mento	EAAC	EAAEt	EEAC	EEAP- -ICP	EFAC
Al	30	0.1	5	0.2	5
As	200	0.5	—	2	15
Ca	1	0.25	0.1	0.0001	0.4
Cd	1	0.01	2000	0.07	0.1
Cr	4	0.03	5	0.08	0.6
Cu	2	0.05	10	0.04	0.2
Fe	6	0.25	50	0.09	0.3
Hg	500	5	—	—	5
Mg	0.2	0.002	5	0.003	0.3
Mn	2	0.01	—	0.01	1
Mo	5	0.5	100	0.2	8
Na	0.2	0.02	0.1	0.1	0.3
Ni	3	0.5	600	0.2	0.4
Pb	8	0.1	200	1	5
Sn	15	5	300	—	200
V	25	1	200	0.06	25
Zn	1	0.005	50000	0.1	0.1

## 4. Instrumentação



### 4.3. Limites de detecção

Limite de detecção (LD):



Queen Mary 2: 150 000 Ton

1 ppm

1 ppb



Capitão: 150 kg



Chapéu: 150 g



## 4. Instrumentação

### 4.4. Interferências

As medições de espectrometria atômica podem ser afectadas por vários tipos de interferências:

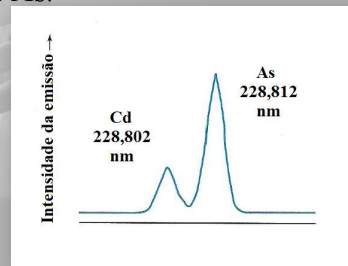
4.4.1. Interferências espectrais: Resultam da utilização de riscas afectadas pela presença de riscas de outros elementos.

**Exemplo:** riscas de emissão de Cd e As.

**Solução:** Utilizar outra risca;

**Nota 1:** Este efeito é função da concentração do interferente.

**Nota 2:** A emissão e absorção de bandas moleculares, discutida atrás, também é classificada como interferência espectral.



## 4. Instrumentação

### 4.4. Interferências

As medições de espectrometria atômica podem ser afectadas por vários tipos de interferências:

4.4.2. Interferências químicas: Ocorrem quando um componente da matriz reduz o rendimento da atomização.

**Exemplo:** O ião sulfato e o ião fosfato reduzem a disponibilidade do ião cálcio para a atomização (formam-se sais pouco voláteis).

**Solução 1:** Adição de lantânio ( $\text{La}^{3+}$  liga-se preferencialmente ao fosfato);

**Solução 2:** Utilizar uma chama de acetileno/óxido nítrico.

## 4. Instrumentação



### 4.4. Interferências

As medições de espectrometria atômica podem ser afectadas por vários tipos de interferências:

4.4.3. Interferências de ionização: Podem ocorrer na análise de metais alcalinos a baixa temperatura e em outros elementos a altas temperaturas. A 2450 K, o sódio e o potássio estão ionizados a 5 % e 33 % respectivamente. Esta ionização reduz a emissão ou absorção atômica.

**Exemplo:** A ionização do potássio pode ser eliminada através da adição de 1000 mg/L de cloreto de cério: tampão de ionização.

## 4. Instrumentação

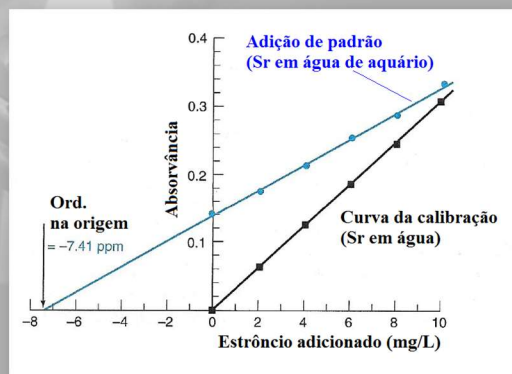


### 4.4. Interferências

As medições de espectrometria atômica podem ser afectadas por vários tipos de interferências:

4.4.4. Gestão de efeitos de matriz nas amostras:

- i) Calibração com padrões de matriz ajustada;
- ii) Método de adição padrão:



## 5. Técnicas de preparação de amostras

### 5.1. Introdução:

A determinação do teor em metais totais em amostras líquidas com matrizes complexas ou em amostras sólidas pode envolver uma destruição prévia da matriz.



## 5. Técnicas de preparação de amostras

### 5.1. Introdução

A maior parte dos compostos inorgânicos solubiliza-se em ácidos. No entanto, alguns podem volatilizar-se no processo.



A maioria dos materiais orgânicos podem ser decompostos por ácidos ou numa calcinação a seco (não adequada para elementos voláteis).

Numa digestão ideal obtém-se uma solução límpida (...)

## 5. Técnicas de preparação de amostras

### 5.2. Digestão em via húmida em sistema aberto

Consiste na destruição da matriz da amostra por intermédio da adição de reagentes num vaso aberto para a atmosfera;

Este sistema é induzido a reagir com um aquecimento de placa ou banho Maria (temperatura máxima: ponto de ebulição dos reagentes – salvaguardando situações de secura);

Reagentes mais usados: ácido minerais (na maioria oxidantes);

Elimina interferentes (...);

O ácido sulfúrico torna as soluções muito viscosas (...);



## 5. Técnicas de preparação de amostras

### 5.3. Digestão em via húmida em sistema fechado

Evita a volatilização de alguns elementos.

Protege a amostra de contaminações.

Torna a decomposição 3 a 10 vezes mais rápida visto que a temperatura atinge valores superiores ao ponto de ebulição à pressão atmosférica;

As temperatura atingidas são limitadas pela resistência física e química dos vasos (vasos PTFE e PFA podem atingir temperaturas acima dos 200 °C);

Habitualmente são usados os seguintes ácidos: nítrico, clorídrico, perclórico e fluorídrico.



Bomba PTFE clássica: Recipiente de Teflon (20-125 ml) contido num copo de níquel ou aço inox.



## 5. Técnicas de preparação de amostras

---

### 5.4. Combustão em sistema aberto

O método mais simples: calcinação numa mufla a 400-800 °C;

Este método pode levar a perdas de muitos elementos! (ex. acima de 500 °C podem ocorrer perdas de Pb e Cd devido à formação dos seus halogenetos);

A calcinação de alguns materiais pode ser muito lenta!

Por vezes é difícil retomar os materiais calcinados;

Vantagem: Não necessita de reagentes e da intervenção do operador



## 6. Bibliografia recomendada

---

1 – D. C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, W. H. Freeman and Company, New York, USA, 2007.

2 – D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, 6th Ed., Thomson Higher Education, USA, 2007.